

## SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT AND ITS PRODUCTION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

Patent Number: JP9222608

Publication date: 1997-08-26

Inventor(s): MINAMINO HIROKO; TAKAHASHI TORU; NAGAI YASUHIKO

Applicant(s): SEKISUI CHEM CO LTD

Requested Patent:  [JP9222608](#)

Application Number: JP19960309223 19961120

Priority Number(s):

IPC Classification: G02F1/1339

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide spacers for a liquid crystal display element which allow the production of the liquid crystal display element capable of forming homogeneous and good images without the occurrence of the abnormal orientation of liquid crystals around the spacers for the liquid crystal display element and a process for producing the same as well as the liquid crystal display element formed by using the same.

**SOLUTION:** The spacers 9 for liquid crystal display consist of polymer particulates and the chemicals compsn. constituting the surfaces of these polymer particulates contain  $\geq 20$ wt.% straight chain alkyl group. The liquid crystal display element is constituted by disposing two sheets of glass substrates 25 arranged with oriented films 4, 7 and transparent electrodes 3, 6 opposite to each other via the spaces 9 for the liquid crystal display element and sealing the liquid crystals 11 between these glass substrates 2 and 5.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-222608

(43)公開日 平成9年(1997)8月26日

(51)Int.Cl.

G 02 F 1/1339

// C 08 L 33/06

51/06

識別記号

府内整理番号

5 0 0

L J H

L L F

F I

G 02 F 1/1339

C 08 L 33/06

51/06

技術表示箇所

5 0 0

L J H

L L F

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平8-309223

(22)出願日 平成8年(1996)11月20日

(31)優先権主張番号 特願平7-324337

(32)優先日 平7(1995)12月13日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 南野 裕子

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

工業株式会社内

(72)発明者 高橋 徹

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

工業株式会社内

(72)発明者 永井 康彦

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

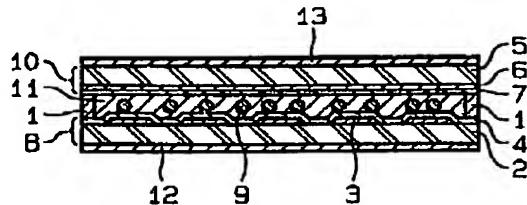
工業株式会社内

(54)【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサ及びその製造方法並びに液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】 液晶表示素子用スペーサの周りで液晶の異常配向現象が起こらず、均質で良好な画像が得られる液晶表示素子を製造することができる液晶表示素子用スペーサ及びその製造方法、並びに、それを用いた液晶表示素子を提供する。

【解決手段】 重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、上記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基を20重量%以上含有するものである液晶表示素子用スペーサ、並びに、配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、この液晶表示素子用スペーサを介して対向され、上記ガラス基板間に液晶が封入されている液晶表示素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、前記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基を20重量%以上含有するものであることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項2】 重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、前記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基を0.5～60重量%含有するものであり、前記重合体微粒子の10%K値は、250～1000Kgf/mm<sup>2</sup>であることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項3】 重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、前記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基及び下記式(1)で表される非イオン性ユニットを含有するものであることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【化1】



(1)

式中、R<sup>1</sup>は、アルキレン基を表す。

【請求項4】 重合体微粒子からなる液晶表示用スペーサであって、前記重合体微粒子は、コアーシェル重合体微粒子であり、前記コアは、架橋性単量体及び非架橋性単量体を重合してなる架橋性重合体からなり、前記シェルは、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を重合してなる重合体からなることを特徴とする液晶表示素子用スペーサ。

【請求項5】 請求項4記載のコアーシェル重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサの製造方法であって、前記コアを、架橋性単量体及び非架橋性単量体の懸濁重合により形成するにあたって、同時にアルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を添加して重合させることにより、前記シェルを形成させることを特徴とする液晶表示素子用スペーサの製造方法。

【請求項6】 配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、請求項1、2、3及び4記載の液晶表示素子用スペーサを介して対向され、前記ガラス基板間に液晶が封入されていることを特徴とする液晶表示素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示素子用スペーサ及び液晶表示素子に関する。更に詳細には、初期状態及び高電圧印加時におけるスペーサ周り及びスペーサ間の液晶の異常配向を防止し、均一な表示を可能とする液晶表示素子用スペーサ及び液晶表示素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来のスペーサを用いたツイステッドネマチック(TN)モードの液晶表示素子は、図1に示さ

れるように、1対の基板8、10と、この基板8と10の間に封入されたネマチック液晶11と、基板8、10の周囲に充填されたシール部材1と基板8、10の表面に被覆された偏光シート12、13を構成材料とし、上記1対の基板8、10間のギャップを一定に保持するため、基板8、10間にはスペーサ9が配置されている。

【0003】 上記基板8、10は、ガラス製透明基板2、5の片面にITO膜等からなる透明電極3、6のパターンを形成し、この透明電極3、6及び透明基板2、5の表面にポリイミド膜等からなる配向制御膜4、7を被覆することにより得られる。上記配向制御膜4、7にはラビングによって配向制御処理が施される。

【0004】 上記スペーサ9用材料としては、一般に、有機又は無機材料が使用される。無機材料のスペーサとしては、酸化アルミ、二酸化ケイ素等を含むものが挙げられる(特開昭63-73225号公報、特開平1-59974号公報等)。また、有機材料のスペーサは、液晶層の熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追随し易く、

更に、セル内でのスペーサ移動が少ない等の特性があり、主としてポリスチレン系やベンゾグアナミン系ポリマー等が用いられている(特開昭60-200228号公報、特開平1-293316号公報等)。

【0005】 しかしながら、このようなスペーサを使用して作製された液晶表示素子は、セル作製直後(以下「初期状態」という)及び高電圧の印加時に液晶スペーサ周りで液晶の異常配向が発生する等の問題があった。特に、スーパーツイステッドネマチック(STN)液晶を使用した液晶表示素子では、その傾向が顕著となり均質な画像を保持できない等の問題点があった。この異常配向の原因は、液晶分子がスペーサ周りに配向するためであり、更に、この異常配向の大小は、液晶分子の配向の程度に依存するものと推定されている。

【0006】 このような異常配向を解決するために、スペーサの誘電率(特開平8-67182号公報)やスペーサ表面組成(特開平6-118421号公報)を代える検討が行われている。しかし、これらの方法は、作成工程が複雑であったり、後処理工程で均一処理が必要になる等の問題点があった。

【0007】 また、上記いずれの方法においても、重合段階での油滴同士の合着を防ぐための界面保護剤が添加される。この界面保護剤としては、重合分散媒である水及び重合する単量体の両者に親和性があり、強い水素結合能を有する水溶性高分子が使用されるが、洗浄後も取れずに微粒子表面上に多量に残存する。このような強い水素結合能を有する水溶性高分子に覆われた微粒子を液晶表示素子用スペーサとして用いると、親水基と液晶とが強く水素結合して異常配向現象(ドメイン状及び光抜け)が発生する等の問題があった。

【0008】

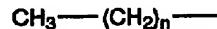
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、液晶表示素子用スペーサの周りで液晶の異常配向現象が起こらず、均質で良好な画像が得られる液晶表示素子を製造することができる液晶表示素子用スペーサ及びその製造方法、並びに、それを用いた液晶表示素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示素子用スペーサは、重合体微粒子からなり、上記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基を20重量%以上含有するものである。直鎖状アルキル基の含有量が20重量%未満であると、液晶の異常配向を防止するための充分な効果が得られないで、上記範囲に限定される。本発明における直鎖状アルキル基は、下記式で表される官能基である。

【0010】

【化2】



【0011】上記nは、2~20の整数であることが好ましい。2未満であると、異常配向を防止する効果が充分でないことがあり、20を超えると、直鎖状アルキル基を含有する単量体の融点が高くなり、重合時の取り扱いが難しくなることがある。より好ましくは4~18の整数である。本発明において、上記直鎖状アルキル基は、液晶の異常配向を効果的に防止するために、重合体微粒子の表面に対して垂直方向に伸びていることが好ましい。

【0012】上記直鎖状アルキル基の含有量は、例えば、飛行時間型二次イオン質量分析装置 (Charles Evans社製、TOF-SIMS) によって微粒子の表面を構成する化学組成を分析することにより測定することができる。この装置を使用することによって、0.2 μm角の微小面積につき、厚さ方向0.001 μm程度の表層部分のみを分析することができる。この装置によって検出される質量スペクトルのカウント数から、各成分の表面組成での割合を算出することができる。本発明における表面とは、上記厚さ方向の表層部分の分析により求めたものをいうが、その分析方法は、上述した方法に特に限定されない。

【0013】上記重合体微粒子の製造方法としては、例えば、上記重合体微粒子の重合の過程で、直鎖状アルキル基を含有する単量体を共重合する方法等が挙げられる。上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレンのアルキル置換体等が挙げられる。

【0014】上記重合体微粒子は、例えば、上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)と、ラジカル重合性単量体(b)と、架橋性単量体(c)とを、重合開始剤の存在下、懸濁重合すること等により得られる。

【0015】上記ラジカル重合性単量体(b)として

は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオノ酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、エチレングリコール(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル誘導体；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0016】上記架橋性単量体(c)としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレンオキシドジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンオキシドジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールブロバンテトラ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート及びその異性体、トリアリルイソシアヌレート及びその誘導体等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0017】上記重合体微粒子を懸濁重合により得る場合には、得られる液晶表示素子用スペーサの強度を向上させるために、架橋性単量体(c)の使用量を全単量体(a+b+c)の10~95重量%とすることが好ましい。

【0018】上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)は、最初から上記ラジカル重合性単量体(b)及び上記架橋性単量体(c)と共に添加して共重合させてもよいし、懸濁重合の途中で添加して共重合させてもよい。

【0019】上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルバーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルペレロニトリル)等のアゾ系化合物等が挙げられる。

【0020】上記重合体微粒子のそのほかの製造方法としては、例えば、上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)をシード重合によりシード粒子に被覆させる方法等が挙げられる。上記シード粒子としては特に限定されず、例えば、上記ラジカル重合性単量体(b)等を、乳化重合、ソーブフリー重合、分散重合等により重合し

て得られる粒子や、懸濁重合により得られた粒子を分級したもの等が用いられる。

【0021】上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)をシード重合によりシード粒子に被覆させるには、例えば、上記シード粒子を、水、アルコール、水とアルコールとの混合液等の親水性有機液体に分散させた後、上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)を添加してシード重合を行えばよい。この際、上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)に、上記ラジカル重合性単量体(b)及び架橋性単量体(c)を混合してシード重合を行ってもよい。

【0022】上記重合体微粒子を得る方法としては、そのほか、上記シード粒子に上記直鎖状アルキル基を含有する単量体(a)を含浸後重合する方法；微粒子表面に直鎖状アルキル基を有するポリマーをコーティングする方法等が挙げられる。

【0023】本発明の液晶表示素子用スペーサの平均粒径は1～15μmが好ましく、粒径分布Cv値((標準偏差/平均粒径)×100)は、10以下であることが好ましい。Cv値が10を超えると、液晶表示素子のギャップ間距離にばらつきを生じ、画像の低下を招くことがある。

【0024】本発明の液晶表示素子用スペーサの散布方法としては特に限定されず、例えば、乾式散布方法、湿式散布方法等が挙げられ、好ましくは、乾式散布方法である。

【0025】本発明2は、重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、上記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基を0.5～60重量%含有するものであり、上記重合体微粒子の10%K値は、250～1000Kgf/mm<sup>2</sup>である液晶表示素子用スペーサである。

【0026】直鎖状アルキル基の含有量が0.5重量%未満であると、液晶の異常配向を防止するための充分な効果が得られず、60重量%を超えると、液晶表示素子用スペーサとしての充分な力学強度が得られないで、上記範囲に限定される。好ましくは、10～40重量%である。本発明2における直鎖状アルキル基は、本発明1で説明したものと同様のものである。上記直鎖状アルキル基の含有量の測定は、本発明1と同様にして行うことができる。

【0027】本発明2において、上記重合体微粒子の10%K値は、250～1000Kgf/mm<sup>2</sup>である。10%K値が250Kgf/mm<sup>2</sup>未満であると、強度が不足して液晶セルを作製するときにスペーサが破壊され、1000Kgf/mm<sup>2</sup>を超えると、液晶セル内に発泡が生じるので、上記範囲に限定される。

【0028】ここで、上記K値とは、特表平6-503180号公報に準拠して微小圧縮試験機(島津製作所社製、PCT-200型)を用いてダイヤモンド製の直径

50μmの円柱の平滑端面で得られた重合体微粒子を圧縮速度0.27g/秒、最大試験荷重10gで圧縮し、下記式よりK値を求めることができる。

$$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$$

式中、F、S、Rは、重合体微粒子の10%圧縮変形における荷重値(Kg)、圧縮変位(mm)、重合体微粒子の半径(mm)をそれぞれ表す。

【0029】上記重合体微粒子は、圧縮変形後の回復率が30～80%であることが好ましい。ここで、上記圧縮変形後の回復率とは、特表平6-503180に準拠し、上記圧縮試験機を用いて0.029g/f/秒の速度で1gまで圧縮した後、逆に荷重を0.1gまで重量を減らしていく(荷重を減らし始める点を「反転の点」という)。回復率は反転の点までの変位L1と反転の点から原点荷重値を取る点までの変位L2の比(L2/L1)を百分率(%)で表した値で定義することができる。

【0030】本発明2における重合体微粒子の製造方法としては、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。本発明2の液晶表示素子用スペーサの平均粒径は、1～15μmが好ましく、粒径分布Cv値((標準偏差/平均粒径)×100)は、10以下が好ましい。Cv値が10を超えると、液晶表示素子のギャップ間距離にバラツキを生じ画像低下の原因となることがある。本発明2の液晶表示素子用スペーサの散布方法としては、本発明1の液晶表示素子用スペーサの散布方法と同様の散布方法が用いられる。

【0031】本発明2の液晶表示素子用スペーサは、該重合体微粒子の表面を構成する化学組成が、直鎖状アルキル基を0.5～60重量%含有するものであり、該重合体微粒子の10%K値が250～1000Kgf/mm<sup>2</sup>であるので、スペーサ表面での液晶分子の配向を阻害し、スペーサ周り及びスペーサ間の配向異常を防止することができ、また、スペーサとしての充分な力学強度を有する。更に、本発明2の液晶表示素子用スペーサは、スペーサ作製工程においてスペーサ同士の凝集がなく、基板上への良好な散布性を有する。

【0032】本発明3は、重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、上記重合体微粒子の表面を構成する化学組成は、直鎖状アルキル基及び下記式(1)で表される非イオン性ユニットを含有するものである液晶表示素子用スペーサである。

【0033】

【化3】

$$-R^1O-$$

(1)

【0034】式中、R<sup>1</sup>は、アルキレン基を表す。本発明3における直鎖状アルキル基は、本発明1で説明したものと同様のものである。

【0035】上記直鎖状アルキル基の含有量は、上記表

面を構成する化学組成中、0.5～60重量%であることが好ましい。直鎖状アルキル基の含有量が0.5重量%未満であると、液晶の異常配向を防止するための充分な効果が得られないことがあり、60重量%を越えると、液晶表示素子用スペーサとしての充分な力学強度が得られないことがある。より好ましくは10～40重量%である。

【0036】上記式(1)で表される非イオン性ユニットの含有量は、上記表面を構成する化学組成中、10～60重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、付着性、湿式散布性が低下することがあり、60重量%を超えると、スペーサの異常配向の防止に効果が得られないことがある。

【0037】本発明3の液晶表示素子用スペーサは、懸濁重合、シード重合等の通常の重合方法により得ることができるが、例えば、以下の2通りの方法等が挙げられる。一つは、直鎖状アルキル基を含有する単量体、重合性単量体及び架橋性単量体を、重合開始剤の存在下、上記式(1)で表される非イオン性ユニットを有する水溶性高分子分散剤を用いて共重合する方法である。他方は、直鎖状アルキル基を含有する単量体、上記式(1)で表される非イオン性ユニットを有する単量体、重合性単量体及び架橋性単量体を、重合開始剤の存在下、通常の界面活性剤を用いて共重合する方法である。

【0038】上記直鎖状アルキル基を含有する単量体としては、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。上記式(1)で表される非イオン性ユニットを有する水溶性高分子分散剤としては、例えば、ポリエチレングリコール/ポリブロビングリコール共重合体、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。

【0039】上記式(1)で表される非イオン性ユニットを有する単量体又は架橋性単量体としては、例えば、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブロビングリコールモノ(メタ)アクリレート及びこれらのジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0040】上記重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体が好ましく、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。上記架橋性単量体及び上記重合開始剤としては、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。上記架橋性重合体の含有量は、スペーサの強度を向上させる観点から、全単量体量中、10～95重量%であることが好ましい。

【0041】上記直鎖状アルキル基の含有量の測定は、本発明1と同様にして行うことができる。本発明3の液晶表示素子用スペーサの平均粒径は、1～15μmであることが好ましい。

【0042】本発明3の液晶表示素子用スペーサは、該重合体微粒子の表面を構成する化学組成が、直鎖状アル

キル基及び上記式(1)で表される非イオン性ユニットを含有するものであることにより、スペーサ周り及びスペーサ間の配向異常を防止することができる。更に、本発明3の液晶表示素子用スペーサは、スペーサ作製工程においてスペーサ同士の凝集がなく、基板上への良好な散布性及び付着性を有する。

【0043】本発明4は、重合体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサであって、上記重合体微粒子は、コア-シェル重合体微粒子であり、上記コアは、架橋性単量体及び非架橋性単量体を重合してなる架橋性重合体からなり、上記シェルは、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を重合してなる重合体からなる液晶表示素子用スペーサである。

【0044】上記シェルは、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を重合してなる重合体からなる。アルキルの炭素数が30を超えると、直鎖状アルキル基を有する単量体の融点が高くなり、重合時の取扱が難しくなるので、上記範囲に限定される。

【0045】上記アルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

【0046】上記架橋性単量体としては、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。上記非架橋性単量体としては、上記架橋性単量体と共重合可能なラジカル重合性単量体が好ましく、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。

【0047】上記重合体微粒子は、シェルが、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を重合してなる重合体からなるので、その表面を構成する化学組成が、アルキルの炭素数が1～30であるアルキル基を含有している。

【0048】上記アルキルの炭素数が1～30であるアルキル基の含有量は、表面を構成する化学組成中、20重量%以上であることが好ましい。含有量が20重量%未満であると、液晶の異常配向を防止するための充分な効果が得られないことがある。上記被覆面積の測定は、本発明1と同様にして行うことができる。本発明4の液晶表示素子用スペーサの平均粒径は、1～15μmが好ましい。

【0049】本発明5は、本発明4のコア-シェル重合

体微粒子からなる液晶表示素子用スペーサの製造方法であって、上記コアを、架橋性单量体及び非架橋性单量体の懸濁重合により形成するにあたって、同時にアルキルの炭素数が1～30であるアルキル(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を添加して重合させることにより、上記シェルを形成させる液晶表示素子用スペーサの製造方法である。

【0050】本発明5の製造方法としては、例えば、上記コアを、架橋性单量体及び上記非架橋性单量体の懸濁重合により形成するにあたって、シェルを形成する成分を別相で乳化した状態にしておき、これをコアの重合反応途中の分散液に添加して、その後引き続き重合を行い、コア-シェル粒子を形成させる方法等が挙げられる。このとき、シェルを形成する成分は、上記アルキル(メタ)アクリレート单量体のみでもよいし、上記架橋性单量体及び上記非架橋性单量体を含んでもよい。上記コアの重合で用いられる懸濁重合開始剤としては、本発明1で説明したものと同様のもの等が挙げられる。

【0051】上記シェルを形成する成分の添加の時期は、コアの懸濁重合の重合率が50%以上になったときが好ましい。50%未満であると、シェル形成成分の单量体がコアの内部に進入し表面に有効なシェルを形成にくくなることがある。

【0052】上記重合率の計算は、重合中の分散液をサンプリングし、多量のメタノールで洗浄し、乾燥したものの重量を(A)とし、サンプリング液量×单量体濃度を(B)とした場合、

$$\text{重合率} (\%) = A / B \times 100$$

で表すことができる。

【0053】上記シェルを形成する成分の添加量は、コア成分100重量部に対して5～200重量部が好ましい。添加量が5重量部未満であると、コアの表面を充分にシェルが被覆できにくくなることがあり、200重量部を超えると、シェル粒子自体の凝集等が発生することがある。上記シェルには、場合により重合開始剤を添加してもよい。上記重合開始剤は、本発明1で説明したものと同様の油溶性の重合開始剤でもよいし、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性の重合開始剤でもよい。

【0054】本発明6は、配向膜及び透明電極が配置された2枚のガラス基板が、本発明1、2、3及び4の液晶表示素子用スペーサを介して対向され、上記ガラス基板間に液晶が封入されている液晶表示素子である。上記液晶表示素子としては、例えば、図1に示したものが挙げられる。

【0055】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】実施例1

ポリビニルビロリドンの3重量%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン60重量部、メタクリル酸n-ブチル40重量部及び過酸化ベンゾイル2重量部の混合液を加えて微分散させ、攪拌しながら窒素気流下80°Cで15時間重合を行い、重合体微粒子(平均粒径=6.0μm, CV値=5)を得た。

【0057】上記重合体微粒子を、飛行時間型二次イオン質量分析装置(Charles Evans社製、TOF-SIMS)を用いて、MSスペクトルにより表面の組成分析を行った結果、ブチル基が35重量%含有されていた。

【0058】上記重合体微粒子をスペーサとして用いて、基板サイズ50(mm)×50(mm)、セルギャップ6.0μmのSTN型液晶表示素子を作製した後、以下のようにしてセル評価を行った。まず、液晶表示素子にAC3Vの電圧を印加して初期状態のセル表示特性を評価し、ついで、液晶表示素子に400Hz、20～50Vの電圧を印加した後、更に3Vの電圧を印加して電圧印加状態でのセル表示特性を評価した。その結果、20セル作製直後及び電荷印加後ともにスペーサ周りに異常配向は認められなかった。

【0059】実施例2

メタクリル酸n-ブチルに代えてメタクリル酸オクチルを使用したこと以外は実施例1と同様に重合して、重合体微粒子を得た。上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、オクチル基が33重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後及び電荷印加後ともにスペーサ周りに異常配向は認められなかった。

【0060】実施例3

メタクリル酸n-ブチルに代えてメタクリル酸ステアリルを使用したこと以外は実施例1と同様に重合して、重合体微粒子を得た。上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ステアリル基が33重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後及び電荷印加後ともにスペーサ周りに異常配向は認められなかった。

【0061】実施例4

ポリビニルビロリドンの3重量%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン100重量部及び過酸化ベンゾイル4重量部の混合液を加えて微分散させ、攪拌しながら窒素気流下80°Cで2時間重合を行った。この重合系に、メタクリル酸ブチル30重量部、ジビニルベンゼン10重量部、ラウリル硫酸ナトリウム2重量部及びイオン交換水150重量部からなる混合液を、ホモジナイザー処理して乳化させた後添加した。この両方の混合液か

らなる重合液を攪拌しながら窒素気流下80°Cで12時間重合を行った。重合により得られた粒子を、イオン交換水及びメタノールにて洗浄後分級操作を行い、重合体微粒子（平均粒径=6.0 μm、Cv値=5）を得た。

【0062】上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ブチル基が70重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後及び電荷印加後とともにスペーサ周囲に異常配向は認められなかった。

【0063】実施例5

ポリビニルビロリドン1.2重量部、アニオン系界面活性剤（和光純薬社製、エアロゾルOT）0.57重量部及びアゾビスイソブチロニトリル1.43重量部を、エタノール83.8重量部に溶解させた溶液を攪拌しながら窒素気流下でスチレン10重量部を加えた後70°Cに昇温して24時間重合反応を行い、シード粒子（平均粒径=2.2 μm、Cv値=3）を得た。

【0064】上記シード粒子2重量部に、イオン交換水200重量部及びラウリル硫酸ナトリウム0.13重量部を加えて均一に分散させ、シード粒子の分散液を得た。別途、ジビニルベンゼン2.2重量部、メタクリル酸ラウリル7重量部及び過酸化ベンゾイル1.5重量部を混合してホモジナイザーで微分散させ、微分散乳化液を得た。

【0065】上記微分散乳化液を、シード粒子の分散液に加え、25°C、200 rpmの回転数で3時間攪拌してシード粒子に吸収させた後、更にポリビニルビロリドンの5重量%水溶液100重量部を加え、200 rpmの回転数で攪拌しながら窒素気流下70°Cで12時間重合を行った。重合により得られた粒子を、イオン交換水及びメタノールにて洗浄後乾燥して、重合体微粒子（平均粒径=6.1 μm、Cv値=3）を得た。

【0066】上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ラウリル基が25重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後及び電荷印加後とともにスペーサ周囲に異常配向は認められなかった。

【0067】比較例1

ポリビニルビロリドンに代えてポリビニルアルコールを使用し、ジビニルベンゼンの使用量を100重量部とし、メタクリル酸n-ブチルを使用しなかったこと以外は実施例1と同様に重合して、重合体微粒子（平均粒径=6.0 μm、Cv値=5）を得た。上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ポリビニルアルコールが95重量%含有されており、ジビニルベンゼンが5重量%含有されていた。上

記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後ではすべてのスペーサ周辺に暗いドメイン状の異常配向が認められ、電荷印加後にはすべてが光抜けへと変わる現象が認められた。

【0068】比較例2

メタクリル酸n-ブチルに代えてメタクリル酸メチルを用いたこと以外は実施例1と同様に重合して、重合体微粒子（平均粒径=6.0 μm、Cv値=5）を得た。上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、メチル基が35重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後では一部のスペーサ周辺に暗いドメイン状の異常配向が認められ、電荷印加後にはドメイン部分が光抜けへと変わる現象が認められた。

【0069】比較例3

20 ジビニルベンゼンを9.5重量部、メタクリル酸n-ブチルを5重量部使用したこと以外は実施例1と同様に重合して、重合体微粒子（平均粒径=6.0 μm、Cv値=5）を得た。上記重合体微粒子について、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ブチル基が4重量%含有されていた。上記重合体微粒子をスペーサとする液晶表示素子を実施例1と同様にして作製した後、実施例1と同様にしてセル表示特性を評価したところ、セル作製直後では一部のスペーサ周辺に暗いドメイン状の異常配向が認められ、電荷印加後にはドメイン部分が光抜けへと変わることなく現象が認められた。

【0070】実施例6

シード粒子の製造

ポリビニルビロリドン（重量平均分子量3万）1.2重量部、エアロゾルOT（和光純薬社製、アニオン界面活性剤）0.57重量部及びアゾビスイソブチロニトリル1.43重量部をエタノール83.8重量部に溶解させた溶液を攪拌しながら窒素気流下でスチレン20.0重量部を投入し70°Cに昇温し24時間重合反応を行い、粒子を得た。この粒子は重量平均分子量（Mw）9000、平均粒径3.2 μmであった（シード粒子A）。

【0071】スペーサの合成

上記シード粒子A5.0重量部にイオン交換水200重量部及び界面活性剤としてハイテノールNO8（第一工業製薬社製）2.0重量部を加え均一に分散させた。ジビニルベンゼン26.0重量部、n-ブチルアクリレート6.0重量部及び過酸化ベンゾイル3.0重量部を混合してホモジナイザーで分散させ0.2 μmに微分散乳化した。得られた乳化液をシード粒子の分散液に加え、25°C、200 rpmで3時間攪拌しシード粒子に吸収させ、窒素気流下、70°Cで12時間重合を行った。得

られた分散液を遠心分離にかけてポリマー粒子を取り出し、80°C以上に熱したイオン交換水及びメタノールで分散剤を完全に洗浄して、平均粒径6 μmの微粒子（液晶表示素子用スペーサ）を得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。

【0072】得られた液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様に液晶表示素子を作製し、その評価を行ったところ、基板への散布性は良好であり、セル評価の結果、セル作製直後及び電荷印加後ともにスペーサまわりに配向異常は認められなかった。

【0073】実施例7

セバラブルフラスコにて、ジビニルベンゼン30.0重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート35.0重量部、アクリロニトリル25.0重量部、n-ブチルアクリレート10.0重量部及びベンゾイルパーオキサイド10重量部を、ハイテノールN08（第一工業製薬社製）の1重量%溶液2000重量部に添加し、これを攪拌し80°Cに昇温した後12時間重合した。得られた分散液を遠心分離にかけてポリマー粒子を取り出し、80°C以上に熱したイオン交換水及びメタノールで分散剤を完全に洗浄した後、分級により平均粒径3 μmの粒子（液晶表示素子用スペーサ）を得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0074】実施例8

モノマー組成を、ジビニルベンゼン35.0重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート45.0重量部及びラウリルアクリレート20.0重量部に変えたこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0075】実施例9

モノマー組成を、ジビニルベンゼン35.0重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート45.0重量部及びステアリルメタクリレート20.0重量部に変えたこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、1

0%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0076】実施例10

モノマー組成を、ジビニルベンゼン10.0重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート50.0重量部及びラウリルアクリレート40.0重量部に変えたこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0077】比較例4

モノマー組成を、ジビニルベンゼン80.0重量部及びスチレン20.0重量部に変えたこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0078】比較例5

モノマー組成を、ジビニルベンゼン700.0重量部及びn-ブチルメタクリレート30.0重量部に変えて、ハイテノールN08の代わりにポリビニルアルコールを使用したこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0079】比較例6

モノマー組成を、ジビニルベンゼン10.0重量部、ラウリルアクリレート90.0重量部に変えたこと以外は実施例7と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、10%K値を上記式より求め、表面官能基含有量を実施例1と同様にして分析し、これらの結果を表1に示した。この液晶表示素子用スペーサを用いて実施例1と同様にしてセル評価を行い、その結果を表1に示した。

【0080】

【表1】

		K値(10%) (Kgf/mm <sup>2</sup> )	表面官能基含有 量(重量%)	セル評価
実 施 例	6	470	28	異常配向なし
	7	925	42	異常配向なし
	8	496	25	異常配向なし
	9	472	23	異常配向なし
	10	410	42	異常配向なし
	比較 例	480	--	異常配向発生
比較 例	5	455	0	異常配向発生
	6	評価不能	85	評価不可能

## 【0081】実施例11

ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合体(メルポールHA-2200、三洋化成工業社製)の3重量%溶液800重量部に、ジビニルベンゼン30重量部、ペンタエリスリトリールテトラアクリレート40重量部、n-ブチルメタクリレート30重量部及び過酸化ベンゾイル4重量部の混合液を加えて微分散させ、攪拌しながら窒素気流下80°Cで15時間反応を行った。得られた粒子をイオン交換水及びメタノールで分散剤を完全に洗浄した後、分級して平均粒径6μmの粒子(液晶表示素子用スペーサ)を得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、アルキル基が25重量%含有されており、メルポールが35重量%含有されていた。このスペーサを用いて以下の評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0082】(1) 液晶表示素子の評価

上記で合成したスペーサを用いて、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、セル表示特性の評価を行った。

## (2) 湿式散布性の評価

散布液を、水/イソプロピルアルコール(容積比7:3)溶液50mlに、上記で合成したスペーサ2gを均一分散させ、これをガラス基板上に散布して凝集状態を評価した。

## (3) 付着性の評価

ポリイミド配向膜付きガラス基板上にスペーサを散布し、95°C×1時間熱処理後エアブロー試験(2Kg/cm<sup>2</sup>×5sec)を行った。

## 【0083】実施例12

モノマー組成を、ジビニルベンゼン35重量部、ペンタエリスリトリールテトラアクリレート45重量部及びラウリルメタクリレート20重量部に変えたこと以外は実施例11と同様に行い、粒子(液晶表示素子用スペーサ)を得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、アルキル基が18重量%含有されており、メルポールが48重量%含有されていた。このスペーサを用いて実施例11と

同様にして評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0084】実施例13

分散剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム(ハイテノールN08、第一工業製薬社製)の3%溶液800部を用い、モノマー組成を、ジビニルベンゼン35重量部、ペンタエリスリトリールテトラアクリレート45重量部、n-ブチルメタクリレート10重量部及びエチレングリコールジメタクリレート10重量部に変えたこと以外は実施例11と同様に行い、粒子(液晶表示素子用スペーサ)を得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、アルキル基が17重量%含有されており、メルポールが22重量%含有されていた。このスペーサを用いて実施例11と同様にして評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0085】実施例14

分散剤としてポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール共重合体(F-320、三洋化成工業社製)を用いたこと以外は実施例11と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、アルキル基が23重量%含有されており、メルポールが52重量%含有されていた。このスペーサを用いて実施例11と同様にして評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0086】比較例7

分散剤としてポリビニルアルコール3重量%の水溶液800重量部を用いたこと以外は実施例11と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、ポリビニルアルコールが95重量%含有されていた。このスペーサを用いて実施例11と同様にして評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0087】比較例8

分散剤としてラウリル硫酸ナトリウム3重量%の水溶液800重量部を用いたこと以外は実施例11と同様に行い、液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて、実施例1と同様にして表面の組成

分析を行った結果、アルキル基が40重量%含有されていた。このスペーサを用いて実施例11と同様にして評価を行い、その結果を表2に示した。

## 【0088】

【表2】

		セル評価	湿式散布性	付着性(%)
実施例	1 1	異常配向なし	良好	9 2
	1 2	異常配向なし	良好	9 5
	1 3	異常配向なし	良好	7 0
	1 4	異常配向なし	良好	9 1
比較例	7	異常配向発生	良好	9 7
	8	異常配向なし	凝聚	2

## 【0089】実施例15

ポリオキシエチレンアルキルフェニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬社製、ハイテノールN08）の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン40重量部、ベンタエリストールテトラアクリレート（共栄化学社製、ライトアクリレートPE-4A）60重量部及び過酸化ベンゾイル4重量部の混合液を加えて微分散させ、攪拌しながら窒素気流下80°Cで重合を開始した。

【0090】別途、n-ラウリルメタアクリレート25重量部及びジビニルベンゼン10重量部をハイテノールN08の3%水溶液70重量部に添加してシェル形成成分の乳化液を調製し、上記反応系に、この乳化液を30分かけて添加し、15時間反応を行ってコアーシェル粒子を合成した。シェル形成成分を添加したときのコアの重合率は65%であった。得られた微粒子をイオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行い、平均粒径6.1μmの液晶表示素子用スペーサを得た。

【0091】得られた液晶表示素子用スペーサについて実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、n-ラウリル基が35重量%含有されていた。上記で合成した液晶表示素子用スペーサを用いて、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、セル表示特性の評価を行ったところ、セル作製直後及び電荷印加後とともにスペーサ周りに異常配向は認められなかった。

## 【0092】実施例16

n-ブチルメタアクリレート15重量部、メチルメタアクリレート10重量部及びジビニルベンゼン10重量部をポリオキシエチレンオレイン酸エステル（第一工業製薬社製、ノイゲンES169）の3%水溶液70重量部に添加してシェル形成成分の乳化液を調製したこと以外は実施例15と同様にコアーシェル粒子の懸濁重合を行い、平均粒径6.1μmの液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、n-ブチル基が

45重量%含有されていた。上記で合成した液晶表示素子用スペーサを用いて、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、セル表示特性の評価を行ったところ、セル作製直後及び電荷印加後とともにスペーサ周りに異常配向は認められなかった。

## 【0093】比較例9

ポリオキシエチレンアルキルフェニルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム（第一工業製薬社製、ハイテノールN08）の3%水溶液800重量部に、ジビニルベンゼン40重量部及びベンタエリストールテトラアクリレート（共栄化学社製、ライトアクリレートPE-4A）60重量部及び過酸化ベンゾイル4重量部の混合液を加えて微分散させ、攪拌しながら窒素気流下80°C15時間懸濁重合を行い、微粒子を得た。得られた微粒子をイオン交換水及びメタノールにて洗浄後、分級操作を行い、平均粒径6.1μmの液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、上記モノマー由来成分のみが含有されていた。上記で合成した液晶表示素子用スペーサを用いて、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、セル表示特性の評価を行ったところ、セル作製直後ではすべてのスペーサ周辺に暗いドメイン状の異常配向が認められ、電荷印加後にはすべてが光抜けへと変わる現象が認められた。

## 【0094】比較例10

ポリビニルアルコールの3%水溶液800重量部を分散剤として用い、モノマー組成を、n-ラウリルメタアクリレート35重量部、ジビニルベンゼン30重量部及びベンタエリストールテトラアクリレート35重量部に変えたこと以外は比較例9と同様にして懸濁重合を行い、平均粒径6.0μmの液晶表示素子用スペーサを得た。この液晶表示素子用スペーサについて実施例1と同様にして表面の組成分析を行った結果、アルキル基は1重量%以下で、ほとんど存在しておらず、ポリビニルアルコールが95重量%含有されていた。上記で合成した液晶表示素子用スペーサを用いて、実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、セル表示特性の評価を行ったところ、セル作製直後では、一部のスペーサ周辺に暗いドメイン状の異常配向が認められ、電荷印加後にはドメイン部分が光抜けへと変わる現象が認められた。

## 【0095】

【発明の効果】本発明の液晶表示素子用スペーサは、上述の構成であるので、液晶表示素子用スペーサの周りで液晶の異常配向現象が起こらず、均質で良好な画像が得られる液晶表示素子を作製することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示素子を示す模式断面図である。

## 【符号の説明】

2 透明基板  
 3 透明電極  
 4 配向制御膜  
 5 透明基板  
 6 透明電極  
 7 配向制御膜

\* 8 基板  
 9 スペーサ  
 10 基板  
 11 ネマティック液晶  
 12 偏光シート  
 \* 13 偏光シート

【図1】

